

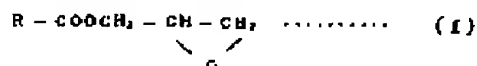
JP-A2-57087452

Name of the invention

The thermoplastic polyester composition

Claim

The thermoplastic polyester composition containing monoglycidyl ester compound expressed following general formula (I) between 0.01 and 5 parts by weight relative to 100 parts by weight of the thermoplastic polyester.



(wherein R is an organic substituent which the number of carbon is between 5 and 30.)

Detail explanation of the invention

P. 474 lower right column L. 6~P. 475 upper left column L. 9 (Explanation of monoglycidyl ester)

The monoglycidyl ester compound for use in the invention is a compound expressed the general formula (I) above, examples are glycidyl bezoate, glycidyl p-toluate, glycidyl cyclohexanecarboxylate, glycidyl pelargonate, glycidyl stearate, glycidyl laurate, glycidyl palmitate, glycidyl behenate, glycidyl versatate, glycidyl oleate, glycidyl linolate, glylinolenate, glycidyl behenolenate, glycidyl stearolenate. Two or more sorts of these can also be used together. Furthermore, Inside of the general formula (I) above organic substituents R may contain halogen such as bromine.

The amount of these monoglycidyl ester compound to be in the thermoplastic polyester composition preferably falls between 0.01 and 5 parts by weight, more preferably between 0.05 and 3 parts by weight relative to 100 parts by weight of the thermoplastic polyester. Since the appearance of molds becomes bad and it will cause deterioration of goods value, if the amount is larger 5 parts by weight, and the tolerance gasoline containing alcohol improvement effect will not be acquired, if smaller than 0.01 parts by weight, it is not desirable.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-87452

⑬ Int. Cl.³

C 08 L 67/02

C 08 K 5/15

識別記号

庁内整理番号

6505-4 J

6911-4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)5月31日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 熱可塑性ポリエステル組成物

⑯ 特 願 昭55-162616

⑰ 出 願 昭55(1980)11月20日

⑱ 発 明 者 米田起一

名古屋市港区大江町9番地の1

東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 山本善行

⑲ 発 明 者

名古屋市港区大江町9番地の1

東レ株式会社名古屋事業場内

柳正名

名古屋市港区大江町9番地の1

東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 出 願 人

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

2番地

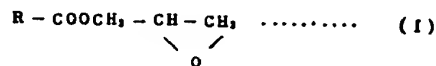
明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性ポリエステル組成物

2. 特許請求の範囲

熱可塑性ポリエステル100重量部に対し、
下記一般式(I)で表わされるモノグリシジルエ
ステル化合物0.01~5重量部を含有せしめてな
る熱可塑性ポリエステル組成物。



(式中Rは、炭素数5~30の有機置換基を
示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐薬品性、とくに耐アルコール混合
ガソリン性がすぐれ、かつ良好な溶融成形性を
有する熱可塑性ポリエステル組成物に関するも
のである。

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレン

テレフタレート、ポリエチレンナフタレート、
ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート
などに代表される熱可塑性ポリエステルは、そ
のすぐれた諸特性を利用して機械機構部品、電
気部品、自動車部品などに使用されている。

一方近年の原油事情の悪化から、エネルギー
源としてメタノールやエタノールなどのアルコ
ールを利用する動向が高まっており、とくにガ
ソリンにアルコールを添加したアルコール混合
ガソリンを自動車燃料に使用する技術が世界各
国で研究されている。

しかるに熱可塑性ポリエステルはすぐれた諸
特性を有する反面、耐薬品性とくに耐アルコ
ール混合ガソリン性が劣るため、これを自動車用
途などのアルコール混合ガソリンと接触する用
途に適用する場合には諸特性の低下が生じ、
この傾向は高温下でとくに著しい。また熱可塑
性ポリエステルはその結晶性に由来して、溶融
流動性が低いため成形性が劣り、成形品の寸
法精度、表面外観およびソリなどに問題がある。

この熱可塑性ポリエステルは耐アルコール混合ガソリン性を改善する方法としては、熱可塑性ポリエステルの分子量を高くすることが、単に高分子量化するだけでは耐アルコール混合ガソリン性の改 効果が小さく、しかも成形時の溶融流動性が一層低下するため、良好な成形品が得られない。

そこで本発明者らは耐アルコール混合ガソリン性に代表される耐薬品性がすぐれ、しかも溶融流動性が高く、良好な溶融成形性を具備した熱可塑性ポリエステルを得るべく鋭意検討した結果、熱可塑性ポリエステルに対し、特定のモノグリシジルエステル化合物を含有せしめることにより、上記目的が効果的に達成できることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、熱可塑性ポリエステル100重量部に対し、下記一般式(1)で表わされるモノグリシジルエステル化合物0.01〜5重量部を含有せしめてなる熱可塑性ポリエステル組成物を提供するものである。

- 3 -

ト・テレフタレート(PET/I)、ポリブタレンテレフタレート・イソフタレート(PBT/I)などのような共重合ポリエステルなどを挙げることができる。なおこれらのポリエステルにはさらに30モル%以内で他の第3成分、たとえば、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、スルホイソフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、などを共重合させることができる。またこれらの熱可塑性ポリエステルを2種以上混合してなるブレンドであつても、本発明に適用することができる。

さらには上記熱可塑性ポリエステルは、他の熱可塑性樹脂(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなど)、熱硬化性樹脂(例えばフェノール樹脂、メラミ

(式中Rは、炭素数5〜30の有機置換基を示す)

本発明で使用する熱可塑性ポリエステルは実質的にテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸などから選ばれた少なくとも1種の酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタレングリコール、ヘキシレングリコールあるいはポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールなどから選ばれた少なくとも1種のジオール成分との重縮合によつて得られるものであり、具体的にはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレンテレフタレート(PPT)、ポリブタレンテレフタレート(PBT)、ポリヘキシレンテレフタレート(PHT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブタレンナフタレート(PBN)などのほか、ポリエチレンイソフタレー

- 4 -

ン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂など)および軟質熱可塑性樹脂(例えばエチレン/酢ビ共重合体、ポリエステルエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマーなど)などを少割合で含有することもある。

本発明において用いられるモノグリシジルエステル化合物は前記一般式(1)で表わされる化合物であり、具体的には安息香酸グリシジルエステル、p-トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサジカルボン酸グリシジルエステル、ベラルゴン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、ペヘン酸グリシジルエステル、パーサティック酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレン酸グリシジルエステル、ペヘノール酸グリシジルエステル、ステアロール酸グリシジルエステルなどが挙げられ、これらは2種以上併用することもできる。また、前記一般式の有機

- 5 -

- 6 -

置換基Rは塩素、臭素などのハロゲンを含み、いてもよい。

これらモノグリシジルエステル化合物の添加量は熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部である。添加量が5重量部以上では成形品の外観が悪くなつて商品価値の低下を招き、また0.01重量部以下では、耐アルコール混合ガソリン性改良効果が得られないため好ましくない。

本発明組成物の耐熱性とくに、熱変色性は安定剤の添加により向上する。これらの安定剤としてはリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸などのリン化合物またはこれらの金属塩化合物、エステル化合物などの誘導体(例えばフェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノールAジホスファイト)、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプ

- 7 -

エチレンビスステアリルアミドなどの滑剤を配合することができ、これらの添加量は通常熱可塑性ポリエステル100重量部に対し、0.05~5.0重量部である。

その他本発明組成物に対し、染料、顔料、硬化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、発泡剤、増粘剤など公知の添加物を加えることができる。

本発明組成物の製造方法は特に限定されるものではないが好ましくは熱可塑性ポリエステルの融点以上において、熱可塑性ポリエステル、モノグリシジルエステル化合物および他の所望の添加剤を押出機を用いて均一に熔融混練する方法があげられる。

得られた組成物は、通常公知の射出成形、押出成形などの任意の方法で成形できる。

本発明の組成物から得られた成形品はすぐれた耐薬品性と熔融成形性を有しており、電気・電子部品、自動車部品、時計などの精密機器部品等の種々の用途に使用することができるが、なかでもとくにその耐アルコール混合ガソリン

- 8 -

トベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステル系などのイオウを含む化合物およびスズマレート、ジブチルスズモノオキシドなどの有機スズ系化合物を用いることができる。これらの安定剤の添加量は熱可塑性ポリエステル100重量部に対し、0.01~2重量部である。

本発明組成物の熱変形温度向上、剛性向上のため、ガラス繊維、アスベスト、メタケイ酸カルシウム、チタン酸バリ、セラミックファイバーなどの繊維物質を加えることができ、これらの添加量は通常熱可塑性ポリエステル100重量部に対し、5~70重量部の範囲である。さらにガラスビーズ、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウムなどの充填剤を同様に加えることもできる。

また本発明組成物の成形性向上のため、シリコンオイル、モンタン酸ワックス(エステル、ハーフエステル、塩)、ステアリン酸エステル、

- 9 -

性を生かした自動車部品用途に対し有用である。

以下実施例によつて本発明を詳述する。

なお、実施例において、相対粘度とは、オルトクロルフェノールを溶媒として、0.5gのポリマー溶液を25℃で測定した値である。実施例中の部数は重量部数を示す。

実施例1 *Intrinsic specific viscosity*

相対粘度が1.55のポリブチレンテレフタレート100部に対して第1表に示した各種モノグリシジルエステル化合物をドライブレンドし、250℃に設定した40mmφのスクリーンを有する押出機を使用して熔融混合ペレタイズした。

次に得られたペレットから250℃に設定した10オンスの射出能力を有するスクリーンインライントイプの射出成形機を用いて、ASTM1号ダンベル試験片を金型温度80℃で成形した。この際流動性の尺度となる成形品を得るための射出圧力(射出下限圧)を測定した。

次にこの試験片をアルコール混合ガソリン(ガ

ソリン／エタノール＝85／15、容量比）を調えたオートクレーブ中に入れ、80℃に温度調節した。種々の時間で試験片を取り出し、ASTM D658法に従つて引張試験を行ない、初期引張強さに対して強度が50%（強度保持率50%）になるまでの処理時間を求めた。これらの結果を第1表に示す。

第1表

実施例	番号	モノグリシジルエステル化合物		射出 下限圧 (kg/cm^2)	強度保 持率50 %になる 日数
		名 称	添加量 (部)		
実施例	1	パーサティック酸モノグリシジルエステル ⁽¹⁾	0.1	38	46
	2	"	1.5	34	71
	3	"	5.0	31	85
	4	ステアリン酸モノグリシジルエステル	1.5	35	67
	5	ヘン酸モノグリシジルエステル	1.5	35	64
比較例	6	-	0	39	25
	7 ⁽³⁾	-	0	60	38
	8	テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル ⁽²⁾	1.5	57	45

・1) パーサティック酸モノグリシジルエステル；油化シエル製・カージュラB10。

- 11 -

ブレンダーで混合し、65mmφのスクリーンを有する押出機で溶融－ベレタイズした。

次いで実施例1と同様の方法で射出成形および耐アルコール混合ガソリン性の評価を行つたところ、成形時の射出下限圧は38 kg/cm^2 であり、試験片の強度保持率50%になる日数は65日で良好な耐アルコール混合ガソリン性を示した。

一方、モノグリシジルエステル化合物を添加しない組成物で、同様の測定を行つたところ、射出下限圧は46 kg/cm^2 、強度保持率50%になる日数は19日であつた。

特許出願人 東レ株式会社

- ・2) ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル；油化シエル製・エビコート190
- ・3) 相対粘度1.90の高重合度ポリブチレンテレフタレートを使用

第1表から明らかな様にポリブチレンテレフタレートに対しモノグリシジルエステル化合物を添加してなる本発明の組成物（ $\Delta 1 \sim 5$ ）はすぐれた耐アルコール混合ガソリン性を有すると共に、射出下限圧が低く溶融成形性が良好である。

これに対し、ポリブチレンテレフタレートを単に高重合度化する場合（ $\Delta 7$ ）およびジグリシジルエステル化合物を添加する場合（ $\Delta 8$ ）は耐アルコール混合ガソリン性向上効果が不十分ばかりか良好な溶融成形性を発揮しない。

実施例2

相対粘度1.43のポリブチレンテレフタレート100部、ガラス繊維35部およびモノグリシジルエステル化合物としてパーサティック酸グリシジルエステルを2.0部を容積50%のV

- 12 -